UEBER EINIGE GECHLORTE DERIVATE

DES

PARAXYLOL'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

C. KALSBACH

AUS BARMEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0116

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Die ersten Versuche, in das Xylol Chlor einzuführen, rühren von Lauth und Grimaux[1]) her, welche in siedendes Xylol Chlorgas einleiteten. Sie erhielten unter diesen Umständen wesentlich zwei Producte, nämlich ein Monochlorxylol, das bei der fractionirten Destillation als der zwischen 190 bis 195° C. übergehende Theil erhalten wurde und ein Dichlorxylol, das sich aus den von 230 bis 250° C. siedenden Fractionen beim Abkühlen derselben krystallinisch ausschied. Für das Monochlorxylol gaben die genannten Chemiker den genauern Siedepunkt zu 192° C. an und wiesen zugleich nach, dass es das Chloratom in einer Seitenkette enthielt, insofern schon in der Kälte aus einer Lösung von salpetersaurem Silber und auch durch Umsetzung mit essigsaurem Silber Chlorsilber ausgeschieden wurde.

Für das Dichlorxylol fanden sie, dass es aus alkoholischer Lösung in rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 100° C. schmelzen. Dieses Product ist später von Klippert[2]) näher untersucht worden. Darnach

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. 145, p. 115.

[2]) Inaug.-Dissert. 1874.

sind auch in diesem Product die Chloratome leicht beweglich, also in den Seitenketten enthalten, welches er durch Einführung von Cyangruppen mittelst alkoholischer Cyankaliumlösung und Verseifen derselben mit alkoholischem Kali zur Genüge nachwies. Durch Oxydation erhielt Klippert Terephtalsäure und bestimmte so die Krystalle als ein Derivat des Paraxylol's.

Von gechlorten Derivaten des Xylol's, in welchen das Halogen nicht in eine der Seitenketten, sondern an den Benzolkern für Wasserstoff eingeführt ist, wurde zuerst von Vollrath[1]) das Monochlorxylol durch Einleiten in mit Jod versetztes Xylol dargestellt. Es ist von ihm als eine constant bei 183 bis 184° C. siedende Flüssigkeit beschrieben, welche ihr Chlor beim Behandeln mit alcoholischer Kalilauge, Cyankalium etc., nicht austauscht und welche bei der Oxydation mit Chromsäure nur Chlorparatoluylsäure vom Schmelzpunkt 203° C. liefert.

Di- und Tri-Chlorxylol mit dem Chlor am Benzolkern stellte Hollemann[2]) durch längeres Einleiten von überschüssigem Chlorgas in mit Jod versetztes Xylol dar. Durch wiederholtes Fractioniren des Rohproductes erhielt er das Dichlorxylol als eine bei 222° C. constant siedende Flüssigkeit, die in niederer Temperatur zu Krystallen erstarrt, welche aber schon in der Wärme der Hand schmelzen sollen. Die Chloratome werden weder durch Kali, noch essigsaures Kali, noch Cyankali, noch

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. 144, p. 266.

[2]) „ „ „ 144, p. 268.

durch essigsaures Silber selbst bei tagelangem Kochen der Verbindung mit diesen Reagentien zur Umsetzung gebracht, während durch Oxydation mit Chromsäure eine Dichlorparatoluylsäure (Schmelzpunct 160—161° C.) resultirt.

Das Trichlorxylol Hollemann's bildet weisse, seideglänzende Nadeln, welche constant bei 150° C. schmelzen und bei 255° C. ohne Zersetzung sieden und von Chromsäure und Salpetersäure auch beim anhaltenden Kochen nicht angegriffen werden.

Als ich die von Lauth und Grimaux, später von Klippert untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 100° C. in grossen Mengen darzustellen versuchte und dabei das Verfahren der Chlorirung etwas abänderte, wurde neben dem gewünschten Product noch ein anderer schön krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 66° C. (uncorr.) erhalten, welcher mit keinem der bis jetzt bekannten, oben erwähnten Chlorderivaten des Xylol's übereinstimmt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus habe ich nun diese Verbindung in grösserer Menge dargestellt und zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht. Nach den Resultaten derselben ist die Verbindung ein Dichlorxylol, welches die beiden Chloratome am Benzolkern gebunden enthält und aller Wahrscheinlichkeit nach dasselbe Dichlorid ist, welches schon Hollemann, freilich nicht in reinem Zustande, unter Händen hatte.

Für meine Versuche wandte ich aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenes Xylol an und

zwar nur die bei 136—137° C. constant übergehenden Fractionen. Zu 500 Gramm des Xylol's wurden jedesmal 50 Grm. Jod gesetzt und dann in der Kälte zwei Tage lang getrocknetes Chlorgas eingeleitet. Mein Verfahren lag also gewissermassen zwischen den Chlorirungsmethoden nach Lauth, Grimaux und Klippert einerseits, Vollrath und Hollemann andererseits. Aus dem braunschwarzgefärbten Rohproduct schieden sich, wenn es in eine Kältemischung gestellt wurde, schon nach einiger Zeit grosse Mengen von Krystallen aus. Hieraus ein reines Product zu erhalten, gelang nur schwer und es schien zur Erzielung einer guten Ausbeute geboten, zuerst das Jod möglichst aus dem Oel zu entfernen. Dieses gelang am besten und schnellsten durch Schütteln der Rohmasse mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure, doch kann auch Schwefelwasserstoff oder unterschwefligsaures Natron angewandt werden. Das so farblos erhaltene, ziemlich dickflüssige Oel wird am geeignetsten mit Wasserdämpfen destillirt, wobei zuerst wieder ein ölförmiger Körper übergeht, aber nach einiger Zeit Krystalle im Kühlrohr sich abzuscheiden beginnen. Sobald diese Scheidung eintritt, wird die Vorlage gewechselt und die Krystalle werden gesondert aufgefangen. Diese stellen nach einmaligem Umkrystallisiren in reinem Zustande das Dichlorid vom Schmelzpunkt 100° C. dar, während aus dem zuerst übergegangenen Oel sich beim Abkühlen unter 0° C. Krystalle abscheiden, die sich schon durch ihre Form — es sind grosse Tafeln oder Blättchen — von dem in Nadeln krystallisirenden Körper unterscheiden. Nach verschiedenem Reinigen, theils durch

wiederholtes Destilliren mit Wasserdämpfen, theils durch fractionirtes Destilliren, theils durch Umkrystallisiren aus Alkohol, erhielt ich letztere Verbindung leicht in grossen, schönen Krystallen mit dem constanten Schmelzpunkt (uncorr.) 66° C.

In Betreff des Dichlorid's mit dem Schmelzpunkt 100° C. habe ich nur zu erwähnen, dass ich die von Klippert gemachte Beobachtung, es erlitte diese Verbindung bei der Destillation mit Wasserdämpfen leicht Zersetzung, nicht bestätigt fand. Ich habe grosse Quantitäten dieses Chlorides durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und im Durchschnitt aus 500 Grm. Xylol etwa 100 Grm. von ersterem Product in vollkommen reinem Zustande und etwa 80 Grm. von dem zweiten (66° C.) erhalten. In allen Versuchen war der grösste Theil des Xylol's entschieden unangegriffen. Mit dem Dichlorid vom Schmelzpunkt 100° C. habe ich vorläufig nur die Oxydation mit Salpetersäure genauer studirt. Sie gelingt am leichtesten, wenn man das Chlorid mit etwa dem fünfzehnfachen Gewicht verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,185) in geschlossenen Röhren auf 200° C. erhitzt. Das Product, glatt und rein, ist Terephtalsäure.

Nachdem ich im Ganzen 160 Grm. von dem bei 66° C. schmelzenden Körper in vollkommener Reinheit dargestellt hatte und durch wiederholtes Umkrystallisiren der ganzen Masse aus Alcohol keine Veränderung des Schmelzpunktes mehr bemerken konnte, suchte ich zuvörderst die Eigenschaften und chemische Zusammensetzung desselben näher ins Auge zu fassen, um dann auf die interessanten Oxydationsproducte übergehen zu können. Der Körper bildet farblose, aromatisch-riechende, sehr flüchtige, die Augen zu Thränen reizende, perlmutterglänzende, in Alcohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösliche Krystalle, die bei 66° C. (uncorr.) schmelzen. Der Körper hat also nicht die von Hollemann für das von ihm untersuchte Dichlorid angegebene Eigenschaft, in der Wärme der Hand zu schmelzen, sondern sein Siedepunkt ist 220° C.; Hollemann giebt denselben zu 222° C. an.

Aus einer Reihe von Reactionen, die weiter unten beschrieben werden, ging diese Verbindung theils ganz, theils zum grössten Theil unangegriffen wieder hervor und alle diese Präparate hatten immer wieder denselben Schmelz- und Siedepunkt. Obwohl ich eine sehr grosse Anzahl von Halogenbestimmungen ausgeführt hatte, nämlich:

1) 0,123 Grm. Substanz gaben 0,0946 Grm. AgCl = 0,0234 entsprechend 19,02%,

2) 0,134 Grm. Substanz gaben 0,1366 Grm. AgCl = 0,03372 entsprechend 25,16%,

3) 0,387 Grm. Substanz gaben 0,3576 Grm. AgCl = 0,08804 entsprechend 22,7%,
4) 0,320 Grm. Substanz gaben 0,4196 Grm. AgCl = 0,1038 entsprechend 32,4%,
5) 0,267 Grm. Substanz gaben 0,4295 Grm. AgCl = 0,1062 entsprechend 39,7%,

kam ich trotz Anwendung verschiedener zum Glühen des Kalkes bestimmter Röhrenlängen stets zu dem Resultat einer Mono- resp. annähernden Diverbindung, welche Verluste der grossen Flüchtigkeit des Körpers zuzuschreiben waren; ebenso blieb die Carius'sche Methode durch stetes Röhrenspringen ohne Erfolg, so dass ich es schliesslich zur Erzielung eines schnellen Resultates vorzog, folgende Elementaranalysen auszuführen:

1) Verbrannt wurden mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale 0,8652 Grm. und erhalten 0,4731 Grm. CO_2 und 0,0406 Grm. H_2O.
2) 0,3749 Grm. auf dieselbe Weise verbrannt lieferten 0,2029 Grm. CO_2 und 0,01945 Grm. H_2O.

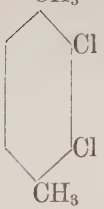
Für die Formel

$$C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

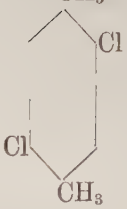
	Berechnet:		Gefunden:	
C_8	96	54,8	54,6	54,12
H_8	8	4,6	4,6	5,10
Cl_2	71	40,6	—	—
	175	100,0		

Theoretisch sind drei Isomere von der Formel des zweifach gechlorten Paraxylol's möglich:

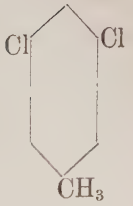
I.



II.



III.



Um nach allen Richtungen hin zu constatiren, dass die Chloratome in aromatischer Bindung sich befinden, führte ich folgende Versuche aus:

I. Versuch mit alcoholischem Ammoniak.

0,2350 Grm. Paradichlorxylol wurden mit 20 Grm. 10% alcoholischer Ammoniaklösung zwölf Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Die erkaltete Röhre zeigte beim Oeffnen nur unbedeutenden Druck. Der Inhalt derselben blieb selbst nach längerem Stehen vollkommen klar und auf Zusatz von Wasser schied sich die unveränderte Substanz, deren Schmelzpunkt bei 66° C. lag, wieder aus. Die filtrirte, wässrige, ammoniakalische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in der mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit durch eine Lösung von salpetersaurem Silber keine Chlorreaction hervorgebracht.

II. Versuch mit alcoholischer Natronlauge.

Ausgeführt in derselben Weise ersteren Versuches nur bei Anwendung von 0,2831 Grm. Substanz und 10 Grm. alcoholischer Natronlauge. Letztere stellte ich

durch Auflösen von einem Grm. Natrium in zehn Grm. Weingeist dar. Beim Erkalten und Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck, jedoch war die farblose Flüssigkeit mit Krystallen durchsetzt, welche nach dem Filtriren und Trocknen den Schmelzpunkt bei 66° C. ergaben, sich also als unveränderte Substanz documentirten. Dass keine Einwirkung stattgefunden, fand weiter seine Bestätigung darin, dass in der alkalischen Flüssigkeit Chlor nicht vorhanden war.

III. Reaction mit Anilin.

Ein Reagenscylinder mit 0,3668 Grm. Substanz und 0,5 Grm. Anilin wurde im Oelbade sechs Stunden hindurch auf 182° C. erhitzt. Nach dem Erkalten stellte der Inhalt desselben eine rothbraune, mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit dar. Die Krystalle nun mit salzsäurehaltigem Wasser von anhaftendem Anilin durch Filtration befreit, hierauf mit destillirtem Wasser zur Entfernung der Salzsäure vollständig gereinigt und getrocknet, ergaben den constanten Schmelzpunkt von 66° C. Also war auch hier evident bewiesen, dass keine Umsetzung der Chloratome stattgefunden hatte. In gleicher Weise zeigten die weiter unten beschriebenen Oxydationsvorgänge zur Genüge, dass die beiden Chloratome an Benzolkohlenstoffatome angelagert waren, da dieselben nach der Ueberführung der beiden Methylseitenketten in Carboxylgruppen noch ihr Vorhandensein in der neu entstandenen Verbindung zeigten.

A. Paradichlorxylol und rauchende Salpetersäure.

Fünf Grm. Paradichlorxylol und dreissig Grm. rauchende Salpetersäure wurden in einem langhalsigen Kölbchen zum Sieden der Säure erhitzt. Es schien eine mässige Einwirkung zu erfolgen, die sich im Ausstossen dunkelrother Dämpfe von Untersalpetersäure kundgab. Nach kurzer Zeit hörte jedoch die Entwicklung auf und nach Stunden lang fortgesetztem Kochen, wobei ein grosser Theil der Krystalle in den Kolbenhals sublimirte, war nichts weiter erreicht, als dass ein Theil des Dichlorid's in Lösung gebracht war. Diese Lösung wurde vom Rückstand, der später noch einmal mit der entsprechenden Menge Salpetersäure in gleicher Weise behandelt wurde, durch Glaswolle abfiltrirt und das Filtrat in eine bedeutende Quantität kalten Wassers gegossen; dabei schieden sich in dicken Klumpen sofort weisse Flocken ab, deren Lösung nach sorgfältigem Auswaschen und Filtriren in Alcohol leicht erfolgte. Beim allmäligen Eindunsten dieser Lösung schieden sich die schon an ihrer Form leicht zu erkennenden Krystalle des Dichlorid's aus, die dann auch wieder den unveränderten Schmelzpunkt 66° C. (uncorr.) ergaben. Die qualitative Reaction mit Natrium auf einen Stickstoffgehalt der so erhaltenen Krystalle ergab ebenfalls negatives Resultat, auch war in den salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten keine Spur einer Chlorreaction nachzuweisen.

B. Paradichlorxylol und Salpeter-Schwefelsäure.

Durch die den nitrirenden Einfluss der Salpetersäure verstärkende Mitwirkung der Schwefelsäure hoffte ich es zu erreichen, in das Paradichlorxylol Nitrogruppen einzuführen. Es kam ein Nitrirungsgemisch von zwei Theilen Schwefelsäurehydrat und drei Theilen rauchender Salpetersäure zur Anwendung. In einem Kölbchen wurden fünf Grm. Paradichlorxylol mit dreissig Grm. dieses Säuregemisches durch allmäliges, stundenlanges Erhitzen, wobei grosse Massen dunkelrother Dämpfe von Untersalpetersäure sich entwickelten und ein grosser Theil unveränderter Substanz in den Kolbenhals sublimirt war, zur gegenseitigen Einwirkung gebracht. Das Fällen, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Productes geschah in Uebereinstimmung mit dem vorhergehenden Verfahren und ebenso das Behandeln der bei der Filtration durch Glaswolle gebliebenen Rückstände.

Die so erhaltenen, mehrmals aus Alkohol gereinigten Krystalle zeigten nach dem Trocknen keine Differenz hinsichtlich des Schmelzpunktes von 66° C., auch erwies sich durch die Natriumprobe auf etwaigen Stickstoffgehalt keine Veränderung derselben; ebenso ergab die salpeter-schwefelsäurehaltige Flüssigkeit nicht die geringste Chlorreaction.

A. Einwirkung von rauchender krystallisirter Schwefelsäure auf Paradichlorxylol.

Um mir darüber Gewissheit zu verschaffen, ob die rauchende krystallisirte Schwefelsäure vielleicht eine sulfonirende Einwirkung auf das Paradichlorxylol ausübe, wurden fünf Grm. des letzteren mit zehn Grm. Schwefelsäure in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat ohne weitere bemerkbare Reaction, Verkohlung, ein. Der kohlige, zum Theil noch flüssige Inhalt wurde in eine Porzellanschale gegossen, zerrieben, mit destillirtem Wasser versetzt und durch partiellen Zusatz von Baryumcarbonat bis zur vollständigen Neutralisation gesättigt. Die vom schwefelsauren und durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze vom überschüssigen Baryt befreite Flüssigkeit liess beim Eindampfen nicht die geringste Spur eines Barytsalzes zurück.

B. Paradichlorxylol mit englischer Schwefelsäure.

Dieser Versuch, ganz in derselben Weise ausgeführt, wie der vorhergehende, endete mit demselben Ergebnisse.

A. Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Für die Oxydation mit Chromsäure fand ich folgende Methode der Ausführung nach verschiedenen Versuchen am geeignetsten:

In einem Fractionirkölbchen wurden fünf Grm. Paradichlorxylol in ungefähr fünfzehn Grm. Eisessig gelöst, dann der Kolben mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Scheidetrichter mit dünnem Rohr in der Art eingepasst war, dass das Rohr etwa in die obere Ausbauchung desselben hineinragte; in den Scheidetrichter selbst goss ich dann eine Lösung von 20 Grm. Chromsäure in etwa 15 Grm. Eisessig, erwärmte nun die im Fractionirkölbchen befindliche Lösung zum Sieden und entfernte dann die Gasflamme. Sobald ich jetzt den Hahn des Scheidetrichters öffnete, so dass die Chromsäurelösung tropfenweise zufliessen konnte, ging die Oxydation gleichmässig und nicht zu heftig von statten, und der Zufluss regulirte sich auf diese Weise sehr bequem. Die Flüssigkeit brauchte ich nicht weiter zu erwärmen, da die Temperatur durch ständige Reaction ziemlich hoch gehalten wurde. Nachdem die an der schönen, rein dunkelgrünen Farbe der Flüssigkeit zu erkennende Oxydation beendet war, wurde der Inhalt des Kölbchens in Wasser gegossen und die Säure ruhig bis zum anderen Tage abgesetzt. Nach dem Abfiltriren wusch ich dieselbe gut

mit destillirtem Wasser aus und stellte durch Eintragen in heisse Sodalösung das Natronsalz dar. Dasselbe zerlegte ich nun mit verdünnter, reiner Schwefelsäure und erhielt so eine braun gefärbte Säure, welche abfiltrirt, gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Das Sublimat derselben krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem und leicht löslich in Alcohol sind. Aus letzterem umkrystallisirt zeigen sie den constanten Schmelzpunkt von 170° C. an, welcher mit der von Hollemann dargestellten Paradichlortoluylsäure (Schmelzpunkt 160—161° C.) nicht übereinstimmt. Da bei dem Oxydationsversuch in geschlossenen Röhren auf 180° C. keine grössere Ausbeute erhalten wurde als bei letzterem Oxydationsversuch, so hielt ich die bequemere Oxydationsmethode im Fractionirkölbchen bei. Fünf Grm. Paradichlorxylol lieferten in der Regel einen Grm. Säure. Um nun festzustellen, welche Säure durch die Oxydation mit Chromsäure entstanden, führte ich eine Halogenbestimmung aus und analysirte zur Constatirung der Basicität derselben das Kalk- und Barytsalz.

Halogenbestimmung.

0,278 Grm. Säure ergaben durch Abglühen mit Aetzkalk, Lösen desselben in verdünnter chlorfreier Salpetersäure und Fällen des erhaltenen Filtrat's mit Silbernitrat 0,3885 AgCl entsprechend 0,09610 Grm. = 34,56% Chlor.

Für die Formel

$$C_6H_2Cl_2\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}:$$

Berechnet:	Gefunden:
Chlor 34,63	34,56

Kalksalz.

Dieses Salz entsteht durch Kochen der Säure mit Kalkwasser, Einleiten von Kohlensäure zur Entfernung des überschüssigen Kalkes, Filtriren und Eindampfen des Filtrats. Aus letzterem krystallisirt das Salz nach gehöriger Concentration in etwas gelblich gefärbten Nadeln, die zu Büscheln vereinigt und im Wasser leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,2428 Gramm der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle verloren bei 120° C. 0,0175 Gramm H_2O, entsprechend der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_2Cl_2CH_3 \\ \qquad COO \\ \qquad COO \\ C_6H_2Cl_2CH_3 \end{matrix} > Ca + 2(H_2O).$$

Berechnet:	Gefunden:
Krystallwasser 7,4	7,2.

Kalkbestimmung.

Ausgeführt durch Auflösen von 0,2276 Gramm krystallwasserfreiem Salz in Wasser und Fällen der Lösung mit oxalsaurem Ammonium. Der entstandene oxalsaure Kalk lieferte geglüht 0,0490 Gramm kohlensauren Kalk.

Für die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_2Cl_2CH_3 \\ \qquad COO \\ \qquad COO \end{array} > Ca.$$
$$C_6H_2 \; l_2CH_3$$

Berechnet:	Gefunden:
ca. 8,9	8,6.

Barytsalz.

Dasselbe wurde nach der für das Kalksalz angegebenen Methode dargestellt. Es zeigt analoge Krystallform und löst sich etwas schwieriger im Wasser.

Barytbestimmung.

Dieselbe ausgeführt durch Auflösen des wasserfreien Salzes im Wasser und Fällen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure.

0,2304 Gramm Substanz ergaben 0,0985 Gramm $BaSO_4$.

Für die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_2Cl_2CH_3 \\ \qquad COO \\ \qquad COO \end{array} > Ba.$$
$$C_6H_2Cl_2CH_3$$

Berechnet:	Gefunden:
Ba 25,1	25,1.

A. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

Zum Zweck der Oxydation des Paradichlorxylols mit verdünnter Salpetersäure wandte ich eine verdünnte Säure an, welche sich zum Wasser wie 1:2 oder auch wie 1:3 verhielt. Auf je 5 Gramm Substanz wurden 30 Gramm verdünnte Salpetersäure in angegebenem Verhältniss gegossen und in Kölbchen mit aufwärts gerichtetem Kühler drei Tage lang erhitzt. Nachdem nach Verlauf dieser Zeit kein Oxydationsvorgang zu bemerken war und die Substanz, mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, in den kältern Theil des Kühlers sich angesetzt und sich so der Einwirkung der Salpetersäure entzogen hatte, versuchte ich die Oxydation mit concentrirter Salpetersäure.

B. Oxydation mit concentrirter Salpetersäure.

Um endlich durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure die fetten Methylseitenketten des Paradichlorxylols in Carboxylgruppen zu verwandeln, wurde ein Kölbchen mit 5 Gramm Substanz und 30 Gramm Säure angefüllt. Als nach gelindem, dreitägigen Erhitzen, wobei sich die unveränderte Substanz theils im Kühler, theils im Halse des Kölbchens ansetzte und theils sich als Oel

auf dem Boden desselben befand, kein Oxydationsvorgang stattgefunden hatte, welcher durch eine von Salpetersäure gereinigte und getrocknete Probe Krystalle des Schmelzpunktes von 66° C. lieferte, unternahm ich die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in geschlossenen Röhren.

C. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in geschlossenen Röhren.

Das Paradichlorxylol in geschlossenen Röhren bei höherer Temperatur zu oxydiren, schien mir nach allen vorher resultatlos gebliebenen Versuchen mehr Hoffnung auf Erfolg zu versprechen; desshalb füllte ich Einschmelzröhren mit je 2 Gramm des Dichlorids und 30 Gramm verdünnter Salpetersäure im Verhältniss zum Wasser wie 1:2, welche einer Temperatur von 180° C. 12 Stunden hindurch im Babo'schen Explosionsofen ausgesetzt wurden. Beim Oeffnen der Röhren war ein ziemlich bedeutender Druck vorhanden und in der grünlich gefärbten Salpetersäure Massen kleiner, blattförmiger Krystalle suspendirt. Letztere wurden von der Salpetersäure abfiltrirt, mit destillirtem Wasser gereinigt und der Schmelzpunkt 280° C. gefunden. Aus den vorher beschriebenen Oxydationserscheinungen und hauptsächlich aus dem Schmelzpunkte konnte ich sicher annehmen, dass der Körper die Veränderung einer Säure erlitten hatte. Zur vollständigen Reinigung derselben verwandelte ich sie durch Kochen

mit Barytwasser in das Barytsalz, entfernte aus der Flüssigkeit den überschüssigen Baryt in der Siedehitze durch Kohlensäure, filtrirte den kohlensauren Baryt, dampfte die Flüssigkeit bis zur Krystallisation ein und erhielt auf diese Weise ein reines Barytsalz. Dasselbe in heissem Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, den entstandenen schwefelsauren Baryt durch Filtration entfernt, schied beim Erkalten der Lösung blattförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt constant 300° C. war.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung und Ableitung der Molekularformel wurden die folgenden Analysen ausgeführt:

Halogenbestimmung aus dem wasserfreien Barytsalz.

0,4962 Gramm paradichlorterephtalsaures Baryum ergaben durch Abglühen mit Aetzkalk, Lösen desselben in verdünnter chlorfreier Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Silbernitrat 0,3839 Gramm AgCl, entsprechend 0,09497 Grm. Cl = 19,13% Chlor.

Für $C_6H_2Cl_2COO\atop COO>Ba$.

Berechnet:	Gefunden:
Chlor 19,18	19,13.

Barytsalz,

dargestellt durch Kochen der Säure mit Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure

in der Siedehitze und Einengen der vom kohlensauren Baryt durch Filtration befreiten Flüssigkeit. Nach gehöriger Concentration schied sich das in kleinen, gelblich-röthlichen Nadeln krystallisirende Salz aus.

Dasselbe löste sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,1867 Gramm der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle verloren bei 120° C. 0,00860 Grm. H_2O.

Für die Formel $C_6H_2Cl_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ba + H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
Krystallwasser = 4,6	4,6.

Barytbestimmung.

0,8162 Gramm des wasserfreien Salzes wurden in destillirtem Wasser gelöst und aus der heissen Lösung der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure in Form von schwefelsaurem Baryt niedergeschlagen. Erhalten wurden 0,5145 $BaSO_4$.

Für die Formel $C_6H_2Cl_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ba$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 37,02	37,006.

Kalksalz.

Dasselbe wurde analog dem Barytsalz durch Kochen mit Kalkwasser dargestellt. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt in gelblich-röthlichen, kleinen Nadeln.

Krystallwasserbestimmung.

0,2033 Gramm der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle verloren bei 120° C. 0,0124 Gramm H_2O, entsprechend der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_2Cl_2COO \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Krystallwasser = 6,1	6,0.

Kalkbestimmung.

0,3830 Gramm des wasserfreien Kalksalzes wurden in Wasser gelöst und der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak als oxalsaurer Kalk gefällt. Hieraus erhielt ich nach dem Glühen 0,1384 Gramm $CaCO_3$.

Für $\begin{matrix} C_6H_2Cl_2COO \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ca.$

Berechnet:	Gefunden:
Ca 14,6	14,4.

Silbersalz.

Erhalten durch Auflösen der Säure in sehr verdünnter Ammoniaklösung und Zerlegen des entstandenen Ammoniumsalzes durch neutrales Silbernitrat. Das entstandene dichlorterephtalsaure Silber stellt einen anfangs weissen, pulverigen, durch Einwirkung des Lichtes braun werdenden, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslichen Niederschlag dar und enthält kein Krystallwasser.

Silberbestimmung.

0,3916 Gramm des Salzes wurden in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und aus der entstandenen noch heissen salpetersauren Silberlösung das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt.

0,2510 Grm. AgCl, entsprechend 0,1889 = 48,2% Ag.

Für die Formel $C_6H_2Cl_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ag_2$.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 48,1	48,2.

Blei- und Kupfersalz.

Sowohl das Bleisalz, als auch das Kupfersalz wurden durch Auflösen der Säure in verdünnter Ammoniaklösung und Versetzen des in Lösung befindlichen Ammoniaksalzes mit neutralem, essigsaurem Blei oder schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Die entstandenen Salze krystallisiren in kleinen Nadeln und lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Für die mir hierbei stets in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung spreche ich meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Hofrath Dr. v. Babo meinen herzlichsten Dank aus.

Freiburg i. B., im Juli 1881.

D. V.

in der Siedehitze und Einengen der vom kohlensauren Baryt durch Filtration befreiten Flüssigkeit. Nach gehöriger Concentration schied sich das in kleinen, gelblich-röthlichen Nadeln krystallisirende Salz aus.

Dasselbe löste sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,1867 Gramm der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle verloren bei 120° C. 0,00860 Grm. H_2O.

Für die Formel $C_6H_2Cl_2COO\atop COO>Ba + H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
Krystallwasser = 4,6	4,6.

Barytbestimmung.

0,8162 Gramm des wasserfreien Salzes wurden in destillirtem Wasser gelöst und aus der heissen Lösung der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure in Form von schwefelsaurem Baryt niedergeschlagen. Erhalten wurden 0,5145 $BaSO_4$.

Für die Formel $C_6H_2Cl_2COO\atop COO>Ba$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 37,02	37,006.

Kalksalz.

Dasselbe wurde analog dem Barytsalz durch Kochen mit Kalkwasser dargestellt. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt in gelblich-röthlichen, kleinen Nadeln.

Krystallwasserbestimmung.

0,2033 Gramm der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle verloren bei 120° C. 0,0124 Gramm H_2O, entsprechend der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_2Cl_2COO \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Krystallwasser = 6,1	6,0.

Kalkbestimmung.

0,3830 Gramm des wasserfreien Kalksalzes wurden in Wasser gelöst und der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak als oxalsaurer Kalk gefällt. Hieraus erhielt ich nach dem Glühen 0,1384 Gramm $CaCO_3$.

Für $\begin{matrix} C_6H_2Cl_2COO \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ca.$

Berechnet:	Gefunden:
Ca 14,6	14,4.

Silbersalz.

Erhalten durch Auflösen der Säure in sehr verdünnter Ammoniaklösung und Zerlegen des entstandenen Ammoniumsalzes durch neutrales Silbernitrat. Das entstandene dichlorterephtalsaure Silber stellt einen anfangs weissen, pulverigen, durch Einwirkung des Lichtes braun werdenden, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslichen Niederschlag dar und enthält kein Krystallwasser.

Silberbestimmung.

0,3916 Gramm des Salzes wurden in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und aus der entstandenen noch heissen salpetersauren Silberlösung das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt.

0,2510 Grm. AgCl, entsprechend 0,1889 = 48,2% Ag.

Für die Formel $C_6H_2Cl_2COO\atop COO>Ag_2$.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 48,1	48,2.

Blei- und Kupfersalz.

Sowohl das Bleisalz, als auch das Kupfersalz wurden durch Auflösen der Säure in verdünnter Ammoniaklösung und Versetzen des in Lösung befindlichen Ammoniaksalzes mit neutralem, essigsaurem Blei oder schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Die entstandenen Salze krystallisiren in kleinen Nadeln und lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Für die mir hierbei stets in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung spreche ich meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Hofrath Dr. v. Babo meinen herzlichsten Dank aus.

Freiburg i. B., im Juli 1881.

D. V.